

27. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日
Date of Application:

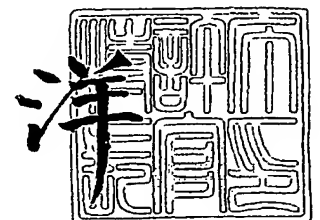
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 3 8 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 3 8 1 2]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 8 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 9 1 0 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 J14845A1
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/022
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 高橋 亨
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 勝又 直也
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 前田 浩輝
【特許出願人】
 【識別番号】 000220239
 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100106909
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 棚井 澄雄
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094400
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106057
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柳井 則子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0117103

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) アルカリ可溶性樹脂と (C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物との反応生成物、
(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (D) エポキシ樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物、及び (D) エポキシ樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (D) 成分の硬化促進剤を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記硬化触媒が塩基性化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB（露光後加熱）を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成した後、加熱により熔融し、さらに熱硬化することを特徴とする硬化物の形成方法。

【請求項 6】

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とする機能素子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物、硬化物の形成方法、及び機能素子の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物、硬化物の形成方法、及び機能素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

感光性樹脂組成物は、光の照射によって現像液に対する溶解性を変化させることができるものであって、光を照射すると現像液に対する溶解性が低下するものをネガ型、反対に向上するものをポジ型と呼ぶ。具体的には、例えばアルカリ可溶性樹脂と、感光剤であるキノンジアジド基含有化合物を有機溶剤に溶解したものや、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を有機溶剤に溶解したいわゆる化学増幅型感光性樹脂組成物等が知られている。

【0003】

従来、感光性樹脂組成物は種々の用途に用いられているが、その用途のひとつとして、いわゆる永久膜が挙げられる。永久膜とは、製品を構成する部品上や部品間に感光性樹脂組成物によって形成された被膜が、製品完成後にも残存しているものを総称する概念として使用されているものである。

具体的には、例えば回路基板の表面に形成される保護用のソルダーレジストや、素子保護用のパッケージ材、集積回路素子と回路基板との空隙に樹脂硬化体として形成され、接続部に集中する応力を該樹脂硬化体に分散させて接続の信頼性を向上させるアンダーフィル材（封止材）、回路素子等の部品のパッケージの接着層や集積回路素子と回路基板とを接着する接着層として使用されるもの等が挙げられる（下記特許文献1、2参照）。

【0004】

特許文献1、2には、複数の電極が間隔をおいて形成された第1の基板と、前記電極に対応する位置に、同様に複数の電極が間隔をおいて形成された第2の基板とを、ネガ型の感光性樹脂組成物からなる永久膜によって接着する電子部品の製造方法が記載されている。

【0005】

具体的には、例えば、前記第1の基板上に、電極を覆う様にネガ型感光性樹脂組成物を塗布し、電極が形成されていない部分にマスクを介して選択的に光を照射し、現像する。すると、電極上の塗布層は除去され、第1の基板の上に形成された電極間に、硬化したネガ型感光性樹脂組成物からなる接着層が形成される。接着層は、第1の基板に形成された電極よりも、その高さ方向（基板の厚さ方向のサイズ）がやや多いサイズとされる。

ついで、当該第1の基板の電極と接着層とが形成された面と、前記第2の基板の電極が形成された面とを対峙、接触させる。

ついで、加熱処理等を施すと、第1の基板の隣接する電極間に形成された接着層が軟化し、第2の基板の隣接する電極間の隙間の内壁（電極の側壁と基板の上面）に接着する。その結果、第1の基板と第2の基板とが一体化される。

【特許文献1】特開平6-21149号公報

【特許文献2】特許2660943号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1、2に記載の方法では、組成物が流動性に乏しいため接着層と基板間に空隙が生じ、第2の基板に対する接着層の密着性が不十分であるという問題があり接続部の実装信頼性が十分に確保できない。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、永久膜として使用される感光性熱硬化性樹脂組成物において、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、密着性良好な、接着性及び／または封止性を有する樹脂層を形成できる技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

第1の発明は、(A) アルカリ可溶性樹脂と (C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物との反応生成物と、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (D) エポキシ樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物である。

第2の発明は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物、及び (D) エポキシ樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物である。

第3の発明は、本発明の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB（露光後加熱）を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成した後、加熱により溶融し、さらに熱硬化することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

第4の発明は、本発明の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とする機能素子の製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明においては、永久膜として使用される感光性熱硬化性樹脂組成物において、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、密着性良好な、接着性及び／または封止性を有する樹脂層を形成できる技術を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

[化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物]

第1の実施態様

本発明の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物の第1の態様は、(A) アルカリ可溶性樹脂と (C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物との反応生成物と、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (D) エポキシ樹脂を含むことを特徴とする。

【0011】

(A) アルカリ可溶性樹脂

(A) 成分としては、特に制限されるものでなく、化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物において被膜形成物質として通常用いられ得るものの中から任意に選ぶことができる。好ましくはフェノール性水酸基を有するもので、例えば、芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類またはケトン類とを縮合反応させて得られるノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体（ヒドロキシスチレン系樹脂）等を挙げることができる。

【0012】

前記芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えばフェノール；m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類；2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール等のキシレノール類；m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール等のアルキルフェノール類；p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-エトキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-プロポキシフェノール等のアルコキシフェノール類；o-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2-メチル-4-イソプロペニルフェノール、2-エチル-4-イソプロペニルフェノール

ール等のイソプロペニルフェノール類；フェニルフェノール等のアリールフェノール類；4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール等のポリヒドロキシフェノール類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】

前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、シクロヘキサナルデヒド、フルフラール、フリルアクロレイン、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、ケイ皮酸アルデヒド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアルデヒド類の中では、入手のしやすさからホルムアルデヒドが好ましいが、特に耐熱性を向上させるためにはヒドロキシベンズアルデヒド類とホルムアルデヒドを組み合わせ用いるのが好ましい。

【0014】

前記ケトン類として、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらにまた、アルデヒド類とケトン類とを適宜組み合わせ用いてもよい。

【0015】

前記芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応生成物は、酸性触媒の存在下公知の方法で製造することができる。その際の酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等を使用することができる。

【0016】

前記ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体としては、例えばビニルフェノールの単独重合体、ビニルフェノールとこれと共重合し得るコモノマーとの共重合体等が挙げられる。このコモノマーとしては、例えばアクリル酸誘導体、アクリロニトリル、メタクリル酸誘導体、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロロスチレン等のスチレン誘導体が挙げられる。

【0017】

これらの中でも、(A)成分として好ましい樹脂としてはノボラック樹脂、(ポリ)ヒドロキシスチレン樹脂、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体等が挙げられる。

【0018】

(A)成分としてノボラック樹脂を用いる場合、そのMwは1000~50000程度、好ましくは1000~20000程度が感度特性の点から好ましい。より好ましいMwの範囲は2000~15000である。この範囲であることが、耐熱性、パターン垂直性、レジスト形状のパターン依存性、解像力、高感度化の点で好適である。

なお、(A)成分としてノボラック樹脂を用いる場合には、後述する(D)塩基性化合物や保存安定剤を併用することが、本発明の組成物の長期保存安定性の観点から望ましい。

【0019】

(A)成分としてヒドロキシスチレン系樹脂を用いる場合、ヒドロキシスチレン単位は少なくとも50モル%以上、好ましくは70モル%以上含まれていることが(C)成分の反応性の点から好ましい。

特にヒドロキシスチレン系樹脂は、ノボラック樹脂に比べ、酸性度をほとんど帯びてい

ない樹脂である。(A)成分の酸性度の強弱は、本発明の組成物の保存安定性に影響を与えるため、保存安定性の良い組成物を調整する目的においては、ヒドロキシスチレン系の樹脂を選択することが望ましい。中でも、上述のスチレンおよびスチレン誘導体に起因するスチレン構成単位や、アルキル置換スチレン構成単位（以下、両者を併せて「スチレン系構成単位」という）を含有するヒドロキシスチレン系樹脂は、本発明の組成物の感度、耐熱性、およびレジストパターンの形状を改善する効果もある点で好ましい。

スチレン系構成単位の含有量は、(C)成分との反応性の確保の点、耐熱性向上、感度向上の点から、1～30モル%が好ましく、5～15モル%がより好ましい。

【0020】

(A)成分としてヒドロキシスチレン系樹脂を用いる場合、そのMwは1000～40000、好ましくは1000～8000、特に2000～6000であることが、耐熱性、高感度化、架橋剤との反応の安定性の点で好ましい。

(A)成分は、1種または2種以上の材料を用いることができる。

【0021】

(C)成分

(C)成分は、架橋性ポリビニルエーテル化合物であって、前記(A)成分に対して架橋剤として作用するものである。

(C)成分の架橋性ポリビニルエーテル化合物は、以下の様な作用を有するものであると推測される。

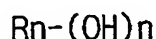
すなわち(C)成分は、(A)成分と架橋反応し、反応生成物を形成する。そして、通常、反応生成物の反応の度合いによって、プレバーク時の加熱により(A)成分との架橋反応が進行し、基板全面にアルカリ不溶化レジスト層を形成する。その後、露光時に(B)成分から発生した酸の作用により、該架橋が分解され、露光部はアルカリ可溶性へ変化し、未露光部はアルカリ不溶のまま変化しない。そして、後述する様に、レジストパターン形成後に、未露光部において、(D)成分を架橋反応させる加熱工程では(C)成分と(A)成分との架橋が分解され、当該未露光部が軟化し、パターンは流動性を持ち、最終的に(D)成分の架橋反応により組成物は硬化する。

したがって、(C)成分としては、この様な機能を有するものであれば、その種類に特に制限はない。

(C)成分としては、具体的には特開平6-148889号公報、特開平6-230574号公報に多数列举されており、これらの中から任意に選択して使用することができるが、特に熱架橋性と酸による分解性に起因するレジストプロファイル形状、及び露光部と未露光部のコントラストの特性を考慮すると、次の一般式で表されるアルコール

【0022】

【化1】



...(I)

【0023】

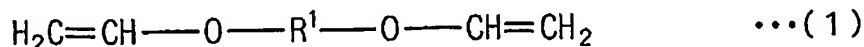
(式中、 R_n は、直鎖基、分岐基又は環基のアルカンからn個の水素原子を除いた基であり、置換基を有していてもよい。また、アルカン中には酸素結合（エーテル結合）が存在していてもよい。nは2、3及び4の整数を示す。）の水酸基の一部又は全部を、その水素原子をビニル基で置換することにより、エーテル化した化合物が好ましい。具体的には、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテ

ル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、架橋性ジビニルエーテル化合物がより好ましい。

そして、ジビニルエーテル化合物としては、下記一般式 (1) で示すものも好ましい。

【0024】

【化2】

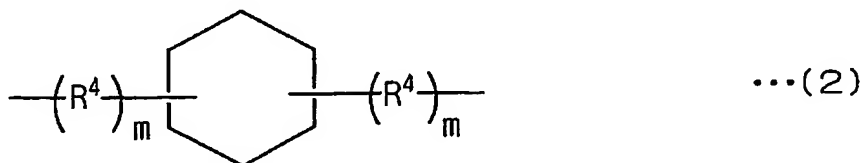


【0025】

前記一般式 (1) において、 R^1 は、置換基を有していてもよい、炭素原子数 1~10 の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基、または前記一般式 (2) で表されるものである。なお、当該アルキレン基は主鎖に酸素結合 (エーテル結合) を含んでいても良い。

【0026】

【化3】



【0027】

一般式 (2) 中、 R^4 も、置換基を有していてもよい、炭素原子数 1~10 の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基であり、当該アルキレン基は、主鎖に酸素結合 (エーテル結合) を含んでいても良い。 m は 0 または 1 である。 R^1 としては、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ 、及び一般式 (2) で表されるもの等が好ましく、中でも一般式 (2) で表されるものが好ましく、特に R^4 の炭素数が 1 で、 m が 1 のもの (シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル [以下、CHDVE と略記する]) が好ましい。

(C) 成分は、1 種または 2 種以上混合して用いることができる。

【0028】

(A) 成分と (C) 成分との反応生成物

(A) 成分と (C) 成分との反応生成物 (以下 (a) 成分という) について説明する。

(a) 成分

(a) 成分は (A) 成分と (C) 成分とを反応させて得られる反応生成物であり、アルカリ水溶液に対して難溶性または不溶性であって酸成分の作用により可溶性となる特性を有する。

(A) 成分と、両方の末端にビニル基を有する (C) 成分とを反応させると、通常 (C) 成分の片方の末端のビニル基が (A) 成分の、例えば側鎖のフェノール性水酸基に結合した構成単位を備えた反応生成物が得られる。

かかる構成単位的具体例としては、下記一般式 (1A) で表される構成単位または下記一般式 (2A) で表される構成単位が挙げられる。

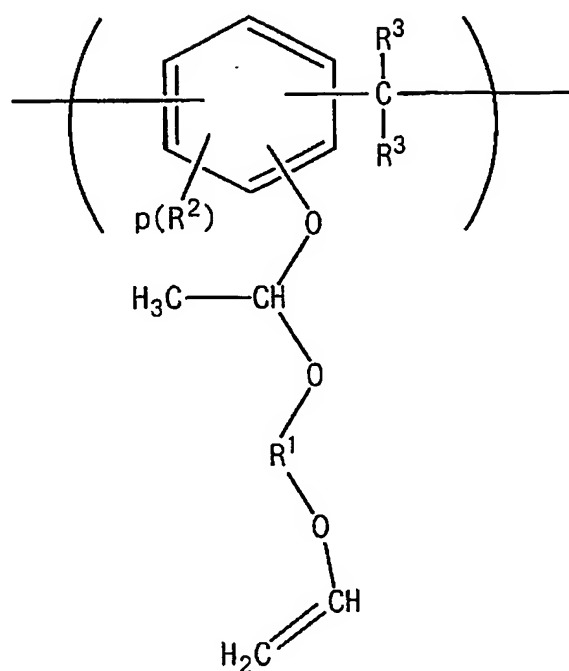
また、(A) 成分と (C) 成分とを反応させると、(C) 成分の両方の末端のビニル基が (A) 成分中の、例えば側鎖の 2 つのフェノール性水酸基にそれぞれ結合した部分が存在する反応生成物が得られる。かかる構成単位的具体例としては、下記一般式 (1B) で表される分子間架橋部分、または下記一般式 (2B) で表される分子間架橋部分が挙げられる。

なお、通常は (C) 成分の片方の末端のみが結合した構成単位 (例えば (1A) (2A)) と、両方が結合した部分 (例えば、(1B) (2B)) の両方が存在する反応生成物

(a) が得られる。

【0029】

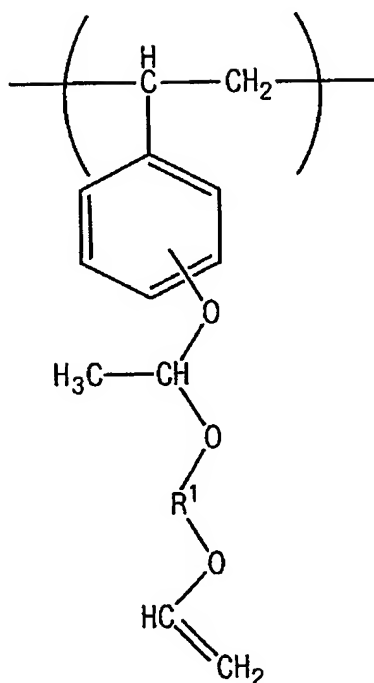
【化4】



...(1A)

【0030】

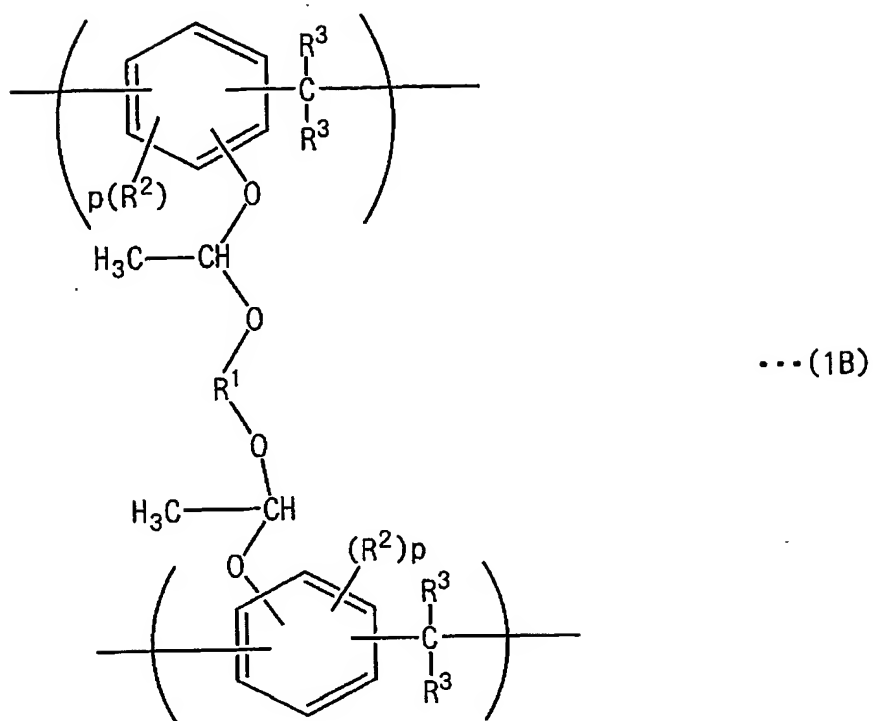
【化5】



...(2A)

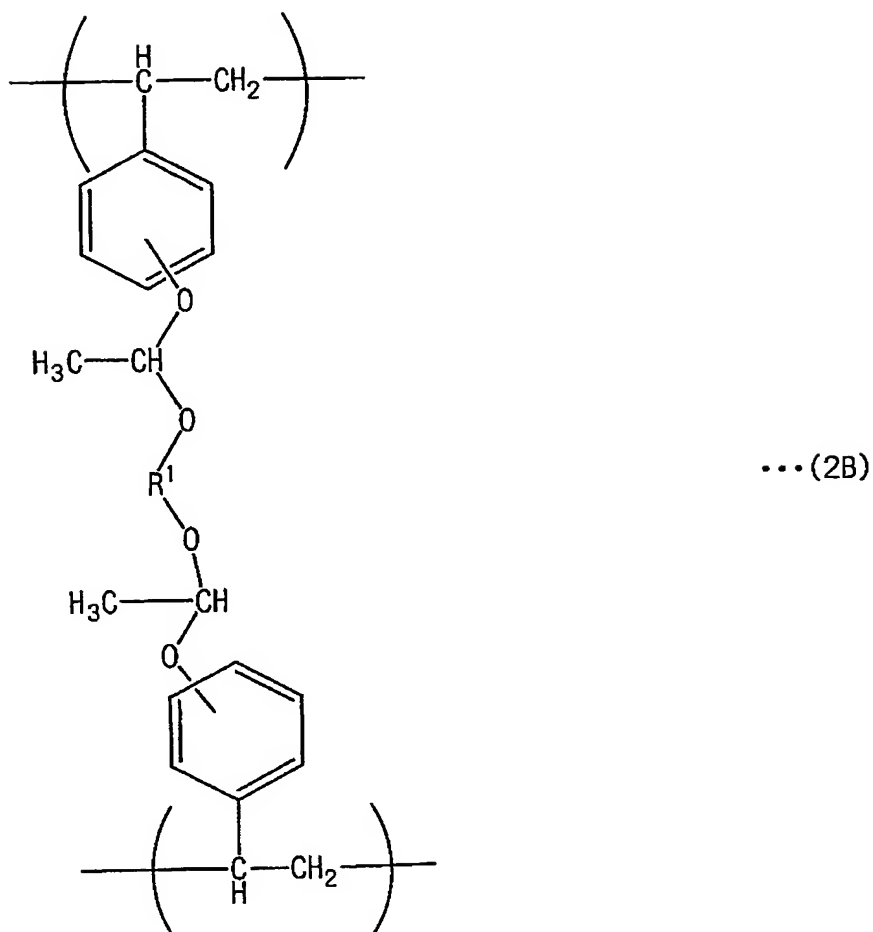
【0031】

【化 6】



【0032】

【化 7】



【0033】

R^1 は前記と同じであり、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖または分岐鎖状の炭素原子数 1～3 のアルキル基またはアリール基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基であることが好ましく、 R^3 は水素原子、プロピル基、ヒドロキシフェニル基等であることが好ましい。 p は 1～3 の整数である。

【0034】

この例における (a) 成分は、好ましくは酸触媒の実質的な不存在下で、上記 (A) 成分と上記 (C) 成分とを反応させることにより得ることができる。

前記 (C) 成分が (A) アルカリ可溶性樹脂の側鎖の水酸基と予め結合していることにより、本組成物の経時変化が抑えられ、感度経時の少ない材料となる。そして、当該組成物を塗布し、加熱すると、(a) 成分の側鎖の未反応のフェノール性水酸基は、前記構成単位 (1A) または (2A) の末端ビニル基と反応し、さらに架橋構造が形成される。そして、これにより、本組成物からなる被膜は、レジストパターン形成時に用いられるアルカリ現像液等のアルカリ性水溶液に対して難溶性または不溶性となる。

そして、この架橋構造を有する (a) 成分に、露光によって (B) 成分から発生した酸が作用すると、当該架橋構造が解裂し、(a) 成分のアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する。

【0035】

なお、(A) 成分としてノボラック樹脂を選択する場合、(A) 成分と (C) 成分との反応においては、酸触媒を用いなくても反応は進行するので、酸触媒を用いることは必須ではなく、むしろ酸成分が反応系中に存在すると調整後の保存安定性の点で好ましくない。また、(A) 成分としてヒドロキシスチレン系樹脂を選択する場合、(A) 成分と (C

成分とを反応させる際に、酸成分濃度を厳密にコントロールする必要があるため、酸成分が不純物として (A) 成分中に含まれているのは好ましくない。そのため (C) 成分と反応させる前に、(A) 成分に含まれる酸成分を除く操作を厳しく行うことが好ましい。なお、酸成分は、例えばノボラック樹脂の合成時に用いる酸触媒、反応溶媒中に存在する遊離酸等の有機酸であり、ガスクロマトグラフィー等により分析することができる。

酸成分の除去方法としては、公知の方法を挙げることができ、例えばイオン交換樹脂の使用、純水洗い、アルカリによる中和などの方法を適用することができる。

そして、(C) 成分との反応前の (A) 成分中の酸成分の濃度は 0.1 ppm 以下、特に 0.01 ppm 以下にしておくことが好ましい。

【0036】

(A) と (C) 成分とを反応させて得られる (a) 成分の質量平均分子量は、(A) 成分としてノボラック樹脂を選択した場合は、10000～70000、特に 20000～50000、(A) 成分としてヒドロキシスチレン系樹脂を選択した場合は、30000～150000、特に 40000～100000 であることが耐熱性等の点から好ましい。

【0037】

(C) 成分は、(A) 成分としてノボラック樹脂を選択した場合は、(A) 成分 100 質量部に対して 1～30 質量%、好ましくは 5～15 質量%の割合で用いられる。1 質量%未満では、レジストパターン未露光部の膜減りが大きくなり、レジストパターンのコントラストが低下する傾向があり、15 質量%を超えると現像液（アルカリ水溶液）に対する溶解性が著しく劣る傾向があり、感度が劣る、パターンが解像しない等の問題を発生する恐れがある。なお、(A) 成分としてヒドロキシスチレン系樹脂を選択した場合は、(A) 成分に対して 1～30 質量%、好ましくは 5～15 質量%の割合で用いられる。

【0038】

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）

(B) 成分としては、特に限定はなく、従来から化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物の材料として知られている光酸発生剤、例えばスルホニルジアゾメタン系酸発生剤、オニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤などを用いることができる。

【0039】

特に永久膜用途においては、g 線、h 線、i 線の共存する紫外線が用いられることがあり、(B) 成分として、このような紫外線の照射を受けたときの酸発生効率の高い化合物が好ましい。また、解像度を向上させるためには、波長の短い i 線が好ましく利用されるので、特に、i 線露光に対する酸発生効率の高い化合物が好ましい。

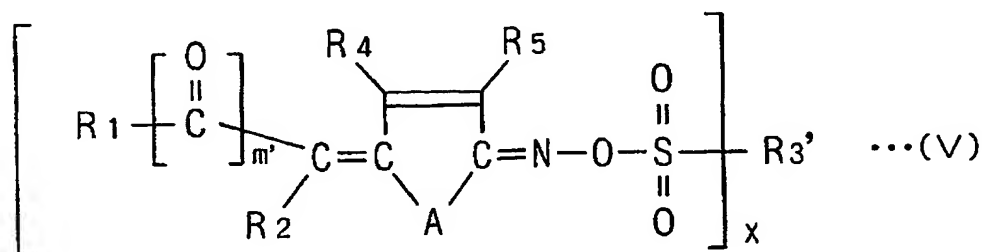
【0040】

(B) 成分として、例えば以下のような化合物が、i 線露光に対する酸発生効率が高いことから、好ましく用いられる。

下記一般式 (V)、(VI) で表されるもの。

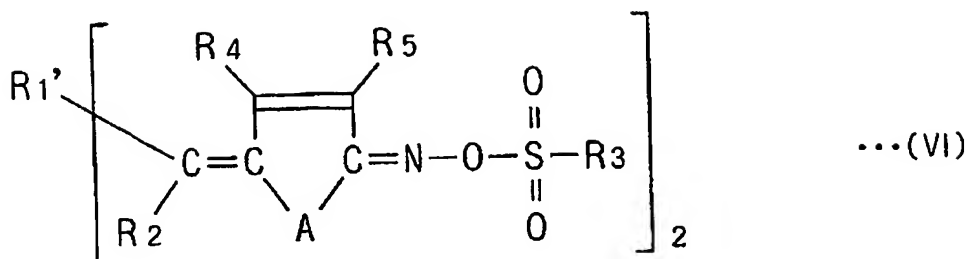
【0041】

【化8】



【0042】

【化9】

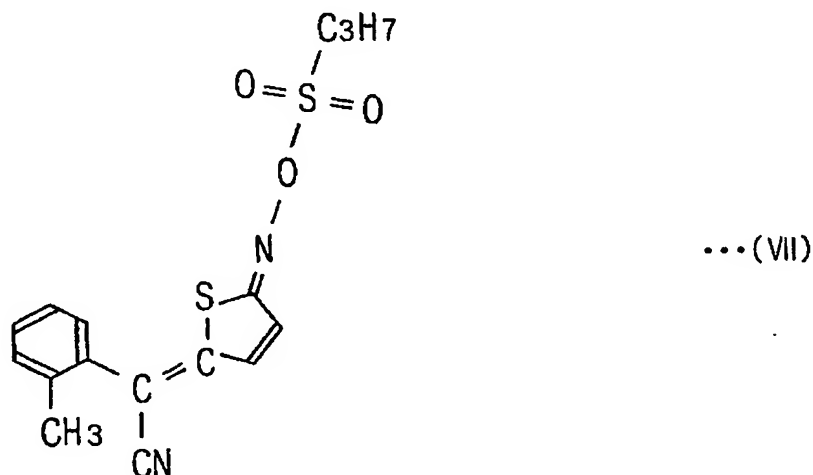


【0043】

(式中、 m' は0又は1； X は1又は2； R_1 は、1又はそれ以上の C_1-C_{12} アルキル基が置換していてもよいフェニル基、ヘテロアリール基等、又は、 m' が0の場合はさらに C_2-C_6 アルコシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、CN等； R_1' は C_2-C_{12} アルキレン基等； R_2 は R_1 と同義等； R_3 は C_1-C_{18} アルキル基等； R_3' は、 $X=1$ のとき R_3 と同義等、 $X=2$ のとき C_2-C_{12} アルキレン基、フェニレン基等； R_4 、 R_5 は独立に水素原子、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキル基等； A はS、O、 NR_6 等； R_6 は水素原子、フェニル基等を示す。) で表される化合物 (USP 6004724)。具体的には、例えば下記式 (VII) で表されるチオレン含有オキシムスルホネートなどが挙げられる。

【0044】

【化10】

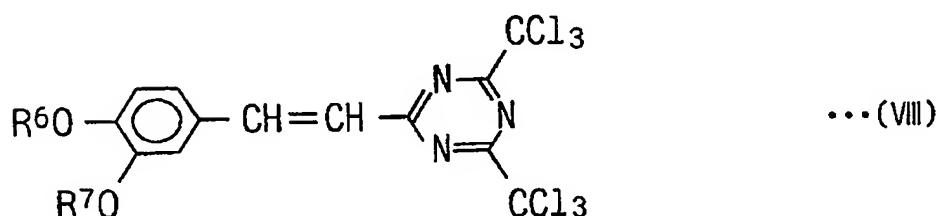


【0045】

また、下記式 (VIII)

【0046】

【化11】

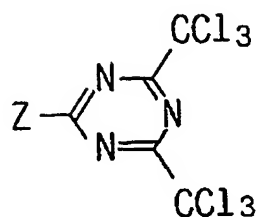


【0047】

(式中、 R^6 、 R^7 は、それぞれ炭素数 1～3 のアルキル基を示す。) で表されるビス (トリクロロメチル) トリアジン化合物、又は、該化合物 (VIII) と下記式 (IX)

【0048】

【化12】



...(IX)

【0049】

(式中、Z は、4-アルコキシフェニル基等を示す。) で表されるビス (トリクロロメチル) トリアジン化合物とを組み合わせたもの (特開平 6-289614 号公報、特開平 7-134412 号公報)。

【0050】

トリアジン化合物 (VIII) としては、具体的には、例えば 2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジエトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジプロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどを挙げることができる。これらのトリアジン化合物は単独で用いてもよいし、また 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0051】

一方、上記トリアジン化合物 (VIII) と所望に応じて組み合わせ用いられる上記トリアジン化合物 (IX) としては、例えば 2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-エトキシフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-プロポキシフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-ブトキシフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-プロポキシナフチル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-ブトキシナフチル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-カルボキシナフチル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-ヒドロキシナフチル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

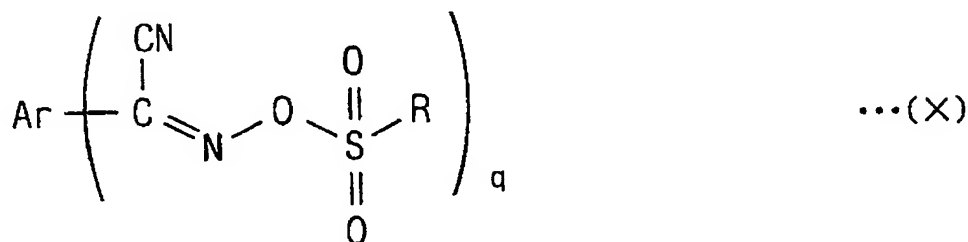
-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-プロ
 ピル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリ
 アジン、2-[2-(3, 5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリク
 ロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-エトキシフェ
 ニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-
 [2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロ
 ロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニ
 ル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[
 2-(3, 5-ジエトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-
 1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニ
 ル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-
 プロポキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-
 1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-5-エトキシフェニル)エテニ
 ル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-2-(3, 5-
 -ジプロポキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-
 トリアジン、2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロ
 メチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)
 エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げら
 れる。これらのトリアジン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いて
 もよい。

【0052】

また、下記式(X)

【0053】

【化13】

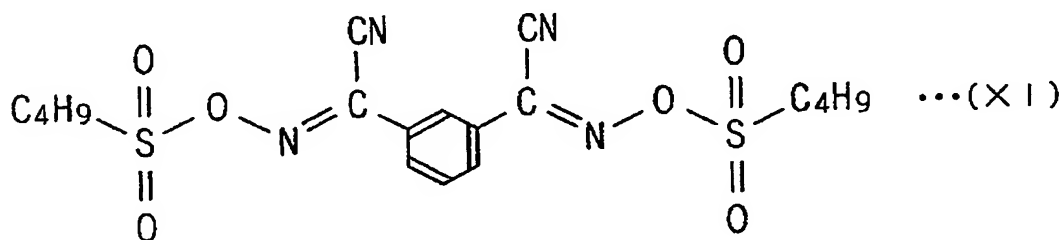


【0054】

(式中、Arは置換又は未置換のフェニル基、ナフチル基；RはC₁～C₉のアルキル基
 ；qは2又は3の整数を示す。)で表される化合物を挙げることができる。これらの化合
 物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。以上例示した化
 合物の中でも、特に式(VII)で表される化合物および下記式(XI)で表される化合物
 は、i線に対する酸発生効率に優れるため、好ましく用いられる。

【0055】

【化14】



【0056】

本実施形態において、(B)成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

(B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して、0.1~30質量部、好ましくは0.1~10質量部とされる。

【0057】

(D)エポキシ樹脂

(D)成分は、後述する様に、化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を塗布し、プリベークして形成し、レジストパターンを形成した後、さらに比較的高温条件でポストベークしたときに、架橋構造を形成するものである。

(D)成分としては、熱硬化性樹脂の硬化前（架橋構造を形成する前）のオリゴマーが好適に用いられる。

【0058】

(D)成分は例えばビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物等である。

(D)成分は、接着性が良好であり、また後述する様にプリベークとPEB（露光後加熱）の際には硬化（架橋）が大きく進行せず、ポストベークの際には硬化（架橋）が進行する特性を有する点から好適である。

(D)成分を配合することにより、熱硬化性が付与される。また、(C)成分によるパターンニング後の熱溶融（流動化）、熱硬化のプロセスにより密着性が向上する。

【0059】

(D)成分としては、特に限定せず、例えば特公平7-17737号公報等の記載の公知のもの等、種種のものをを用いることができる。例えばグルシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型、脂環型、ビスフェノールA型（臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールAF型を含む）、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、ビフェニル型、ナフタレン型、フルオレン型、フェノールノボラック型、オルソクレゾール型エポキシ樹脂等が挙げられ、軟化点、構造等を問わずに使用可能である。中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0060】

また、(D)成分は使用する有機溶剤に可溶であっても難溶であってもよい。難溶性（有機溶剤に不活性または溶解度が小さい）の場合は、分散性の点から微粒子状であることが好ましい。微粒子状の場合、粒径は50 μ m以下が適し、好ましくは30 μ m以下である。この範囲とすることにより、塗布性が良好となり、塗膜表面のピンホールの抑制、塗膜表面のザラツキを抑制することができる。

【0061】

なお、塗布性の点からは液状であることが好ましい。また液状の(D)成分を用いると、プリベーク後等の成膜性が低下し、レジストパターン形成時の露光工程が不安定となるおそれがある。しかしながら、本実施形態の樹脂組成物においては、レジスト被膜中に(A)成分と(C)成分との架橋構造が形成されており、硬度の高い膜形成が可能であるため、成膜性が良好で、安定した露光が可能である。

(D)成分の分子量は、アルカリ現像への影響を小さくする点からは比較的小さい方が好ましく、例えばビスフェノールA型の場合、200~6000、好ましくは200~1000が望ましい。なお、この分子量はポリスチレン換算GPCによる質量平均分子量である。

【0062】

(D)成分の配合量は、例えば(A)成分100質量部に対して50~200質量部、さらには70~150質量部であり、特に100質量部前後であることが好ましい。下限値以上とすることにより、熱硬化性を十分に付与することができるので、効果が十分に得られる。また、熱硬化時には、(A)成分の、例えばフェノール性水酸基と(D)成分とが反応すると推測される。このときフェノール性水酸基が残存しすぎると耐熱性、吸水性など絶縁物としての諸特性が劣化するおそれがあるが、(D)成分を下限値以上とするこ

とにより、これを防ぐことができる。上限値以下とすることにより、また同様に未反応のエポキシ基が残存しすぎると耐熱性、吸水性など絶縁物としての諸特性が劣化するおそれがあるが、これを防ぐことができる。

【0063】

本実施態様の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物には、上記必須の成分の他、各種添加剤を配合することができる。

例えば、(D) 成分の硬化促進剤、フィラー、クエンチャー等である。

【0064】

硬化促進剤

ここで、硬化促進剤は、いわゆる硬化剤として使用されているものも含む概念である。

(D) 成分の硬化促進剤としては、重合付加型（ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、イソシアネート、有機酸等）、触媒型〔熱硬化型（アミン（好ましくは3級アミン）、イミダゾール、ルイス酸等）、紫外線硬化型（プレステッド酸塩等）〕、縮合型（フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等）等、種種のものが知られているので、これらの中から任意に使用可能である。

【0065】

例えば特公平7-17737号公報には下記の具体例が記載されている。

四国化成工業（株）製2MZ、2E4MZ、C₁₁Z、C₁₇Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C₁₁Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C₁₁Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZなどのイミダゾール誘導体；アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、3,9-ビス〔2-（3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル）エチル〕2,4,8,10テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカンなどのグアナミン類；ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、シクロヘキシルアミン、m-キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド、などのポリアミン類、これ等の有機酸塩および／またはエポキシアダクト；三フッ化ホウ素のアミン錯体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサメトキシメチルメラミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノフェノール）、N-シクロヘキシルジメチルアミン、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノールなどの三級アミン類；ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラックなどのポリフェノール類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィンなどの有機ホスフィン類；トリ-n-ブチル（2,5-ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムプロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイドなどの4級アンモニウム塩；前記多塩基酸無水物；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,4,6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・ガイギー社製イルガキュア261などの光カチオン重合触媒；スチレン-マレイン酸樹脂等。

これらは1種または2種以上混合して用いることができる。

【0066】

中でも、塩基性化合物であるアミン類（ポリアミン、低分子量のアミン（1級、2級または3級アミン（好ましくは2級または3級アミン）））等が、クエンチャーや、後述する様に、保存安定化剤としても機能するため、好ましい。また、(A) 成分のフェノール性水酸基と、(D) 成分のエポキシ基との縮合を促進する点でも好ましい。

なお、添加量は後述するクエンチャーや保存安定化剤として機能する塩基性化合物と同程度であり、硬化促進剤としてアミン類（好ましくは2級または3級アミン）を添加すれ

ば、後述する塩基性化合物を敢えて別に添加する必要はない。換言すれば、通常化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物に用いられるクエンチャーである塩基性化合物を配合すれば、これが (D) 成分の硬化促進剤としても機能するため、コストの点等から非常に有利である。

【0067】

当該アミン類としては、本樹脂組成物に対する相容性を有するものであればよく、特に制限されるものではないが、例えば特開平 9-6001 号公報に記載の化合物等を挙げることができる。

具体的には、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の第 2 級または第 3 級のアルカノールアミンや、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、メチル-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジシクロヘキシルメチルアミン等の第 2 級または第 3 級アルキルアミン等である。

【0068】

中でも、第 2 級アミン、第 3 級アミンが好ましい。また、特に、トリ-*n*-ペンチルアミン、メチル-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジシクロヘキシルメチルアミン等の比較的嵩高いアミンは、経時的に本組成物中に副生成される酸成分の量を抑制する効果もあり、長期保存安定性向上の点でも好適である。

【0069】

硬化促進剤は 1 種または 2 種以上を混合して用いることができる。

硬化促進剤は、樹脂固形分 100 質量部に対して 0.01~5.0 質量部、特に 0.1~1.0 質量部の範囲で配合することが、効果の点から好ましい。なお、上限値以下とすることにより、接着時の流動性の低下を防ぐことができる。

【0070】

フィラー

また、本実施態様の組成物には、必要に応じて、密着性、硬度、特に耐熱性等の特性を上げる目的で、フィラーを添加することができる。無機フィラー、有機フィラーのいずれでも用い得るが、好ましくは無機フィラーである。

具体的には、例えば硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、シリカ（好ましくは無定形シリカ）、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知慣用のものを用いることができる。中でも、熱伝導率が高く、熱膨張率を低くすることができるため、耐熱性向上の点から、シリカが好ましい。

その配合量は、本組成物中の固形分 100 質量部に対して 100 質量部以下であり、好ましくは 10~100 質量部、さらに好ましくは 30~70 質量部である。下限値以上とすることにより十分な効果が得られ、上限値以下とすることにより、光の透過率の低下等を防ぐことができる。

【0071】

塩基性化合物

本実施態様の組成物において、塩基性化合物（好ましくはアミン類）を配合することは、酸成分による影響を低減させるうえで好ましい。特に (A) 成分としてノボラック樹脂を用いる場合は、ノボラック樹脂が酸性度を帯びている樹脂であるので、塩基性化合物を含有させることが有効である。

また、この塩基性化合物はクエンチャーとして機能するものであり、解像性の向上、パターン形状の改善の点からも、配合することが好ましい。

好ましいもの例示及び配合量は、上述の硬化促進剤と同様である。

【0072】

本実施態様の組成物には、この他、必要に応じて以下の様な保存安定剤を配合すると好

ましい。

当該保存安定剤としては、溶剤の分解反応を抑制する作用を有するものであれば特に限定されず、例えば、特開昭58-194834号公報に記載されているような酸化防止剤を挙げることができる。酸化防止剤としてはフェノール系化合物とアミン系化合物が知られているが、特にフェノール系化合物が好ましく、中でも2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾール及びその誘導体が、エステル系溶剤、ケトン系溶剤の劣化に対して有効であり、商業的に入手可能、かつ安価であって、さらに保存安定効果に優れる点で好ましい。特にプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、2-ヘプタノンに対する劣化防止効果に極めて優れる。

配合量は、樹脂固形分100質量部に対して0.01~3質量部、特には0.1~1.0質量部の範囲であることが好ましい。

【0073】

また、本実施態様の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加物、例えば感光性組成物の被膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料、密着性向上剤などの慣用の添加物を含有させることができる。

また、クエンチャーとして、酸無水物を配合することもできる。

【0074】

本実施態様の組成物中の酸成分の濃度は、50ppm以下、好ましくは10ppm以下とされる。零に近い程好ましいので、下限値を限定する技術的意義はないが、実質的には1ppm以上である場合が多い。

このホトレジスト組成物中の酸成分の濃度は、上述の様に(A)成分中の酸成分濃度できるだけ減少させる処理を行う、遊離酸を含有しない有機溶剤を用いる、分解反応により酸成分を発生しにくい有機溶剤を用いる、特定の塩基性化合物を用いる、保存安定剤を用いる、等の手段を講じることにより、調整することができる。

このような手段により、レジスト組成物中の酸成分濃度が50ppm以下に抑えられた本組成物は、長期保存安定性に優れる。

【0075】

組成物の製造方法

本実施態様の組成物は、有機溶剤に、(A)成分と(C)成分との反応生成物、(B)成分、及び(D)成分と、必要に応じて添加される任意成分を溶解または分散し、液体状(溶液または分散液)とすることが好ましい。なお、(D)成分が難溶性の場合は分散液となる。

本組成物を支持フィルム上に塗布、乾燥して感光性熱硬化性樹脂層を形成し、この樹脂層上に保護フィルムをラミネートすることによりドライフィルムとすることもできる。この場合の支持、保護フィルムとしては例えばPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムが挙げられる。その際の厚みは特に限定されるものではないが、空隙を充填もしくは十分に封止される範囲で適宜に設定してよく、通常5~200 μ mである。

ドライフィルムの使用方法としてはまず保護フィルムを剥がし、露出した樹脂層側を被処理体(基板、素子)にあてて、熱圧着等の処理で処理体上にフィルムを被着させる。樹脂層をマスクを介して露光、あるいは直接描画露光後、支持フィルムを剥がし、現像処理によりパターンを形成する。より詳細なパターン形成方法は後述する。

【0076】

有機溶剤

有機溶剤としては、化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物に用いられるものであれば、特に限定せずに用いることができる。

例えば、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート(例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等)、乳酸エステル(例えば乳酸

エチル等)等のエステル系溶剤;アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体;ジオキサンのような環式エーテル類;等の非エステル系溶剤が挙げられる。

【0077】

なおエステル系溶剤は、有機カルボン酸とアルコールとの反応生成物であることから、遊離酸である有機カルボン酸を含有する。そのため、前記の塩基性化合物を配合しない組成物、または後述の保存安定剤を配合しない組成物においては、そのような遊離酸を含有しない非エステル系溶剤を選択することが好ましく、特にケトン類(ケトン系の溶剤)は好ましい。その中でもメチルエチルケトン、2-ヘプタノンは、塗膜性、(B)成分の溶解性の点からも好適である。

なお、エステル系溶剤も非エステル系溶剤も、ともに経時的に分解して酸を副生成する場合があるが、前記塩基性化合物の存在下、あるいは後述の保存安定剤の存在下においては、当該分解反応は抑制される。特にエステル系溶剤においてはその効果が顕著であり、当該塩基性化合物、保存安定剤の存在下においては、むしろエステル系溶剤が好ましく、特にPGMEAは好適である。

なお、上記分解により副生成する酸成分としては、例えば2-ヘプタノンの場合、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等を生じることが確認されている。

有機溶剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

【0078】

特に限定するものではないが、有機溶剤は、固形分の濃度が20~80質量%、好ましくは25~75質量%となる配合量で用いると、塗布性の点から好ましい。

【0079】

第2の実施態様

本発明の第2の実施態様の組成物は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)架橋性ポリビニルエーテル化合物、及び(D)エポキシ樹脂を含むことを特徴とする。

第2の実施態様においては、(A)成分と(C)成分とを反応させずに配合する点が第1の実施形態と異なる。

【0080】

本実施形態において、(C)成分は、(A)成分としてノボラック樹脂を選択した場合は、(A)成分に対して1~50質量%、好ましくは5~35質量%の割合で用いられる。1質量%未満では、レジストパターン未露光部の膜減りが大きくなり、レジストパターンのコントラストが低下する傾向があり、50質量%を超えると現像液(アルカリ水溶液)に対する溶解性が著しく劣る傾向があり、感度が劣る、パターンが解像しない等の問題を発生する恐れがある。なお、(A)成分としてヒドロキシスチレン系樹脂を選択した場合は、(A)成分に対して1~50質量%、好ましくは5~40質量%の割合で用いられる。

・(B)成分

本実施形態における(B)成分に関しては、上記第1の実施形態と同様である。

・(D)成分

本実施形態における(D)成分に関しては、上記第1の実施形態と同様である。

・硬化促進剤

本実施形態における硬化促進剤に関しては、上記第1の実施形態と同様である。

・塩基性化合物

本実施形態における塩基性化合物に関しては、上記第1の実施形態と同様である。

・フィラー

本実施形態における塩基性化合物に関しては、上記第1の実施形態と同様である。

・その他成分

また、本実施形態のホトレジスト組成物にも、本発明の目的を損なわない範囲で、前記第1の実施形態と同様のその他の成分を含有させることができる。

・組成物の製造方法

本実施形態のホトレジスト組成物は、精製操作を行った(A)成分を用いて上記第1の実施形態と同様にして製造することができる。

・有機溶媒

本実施形態における有機溶媒は、上記第1の実施形態と同様である。

【0081】

[硬化物の形成方法]

本発明の硬化物の形成方法は、化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成した後、加熱により溶融し、さらに熱硬化することを特徴とする。レジストパターンの形成条件や、加熱により溶融し、さらに熱硬化する工程の諸条件は、下記機能素子の製造方法の説明において詳述する。なお、硬化物とは、上述の様にパターン形成後に、(D)成分の架橋を促進する様な条件で熱硬化させることにより得られる固形物とする。

本発明の組成物は、いわゆる化学増幅型であり、露光により微細なパターンを形成することができ、微細な加工が必要な永久膜を形成するのに特に好適である。

【0082】

本発明の組成物は、永久膜を形成する用途であれば特に限定せずに用いることができる。具体的には、例えば回路基板の表面に形成される保護用のソルダーレジストや、素子保護用のパッケージ材、集積回路素子と回路基板との空隙に樹脂硬化体として形成され、接続部に集中する応力を該樹脂硬化体に分散させて接続の信頼性を向上させるアンダーフィル材、回路素子等の部品のパッケージの接着層や集積回路素子と回路基板とを接着する接着層として使用されるもの等である。

【0083】

[機能素子の製造方法]

本発明の機能素子の製造方法は、化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とする。

【0084】

機能素子

機能素子とは微細加工技術によって形成、加工される素子、基板を意味し、例えば電子部品である半導体素子や回路基板を含み、光回路部品、MEMS(マイクロエレクトロメカニカルデバイス)及びそれらの複合部品が挙げられる。本発明は特に半導体素子や回路基板等の電子部品の永久膜用途において好適に用いられ、集積回路素子と回路基板との空隙に樹脂硬化体として形成されるアンダーフィル材、回路素子等の部品のパッケージの接着層や集積回路素子と回路基板とを接着する接着層として特に好適に用いることができる。

電子部品としては、永久膜が適用される部品、完成品であれば特に限定することなく適用可能である。

例えば電子部品において、ソルダーレジスト等の様に基板等の上に形成された回路等を保護する保護膜を形成するのに用いてもよいし、例えば、ふたつ以上の基材どうしを接着する接着層として用いてもよい。

【0085】

例えば第1の基材と第2の基材とを接着する場合には、第1の基材の接着箇所を含む範囲に本発明の組成物を塗布し、プレベークし、前記接着箇所に対応する範囲を選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等を用いてアルカリ現像して接着層(レジストパターン)を形成する工程を行う。

【0086】

前記プリベークにおいては、通常本組成物中の有機溶剤が除去されるとともに、(C)成分が作用することにより、強固な被膜が形成される。

このときの加熱条件は、例えば90～140℃（好ましくは100～130℃）、5～30分（好ましくは5～15分）とされる。この条件で加熱することにより、(D)成分の架橋はそれ程進行させずに、有機溶剤の除去及び(C)成分による架橋反応を進行させることができる。

選択的露光において、露光光は特に限定せず、例えばg線、i線、h線等が用いられるが、微細な加工を行うためにはi線が好ましい。

また、PEB（露光後加熱）の条件は90～140℃（好ましくは100～130℃）、5～30分（好ましくは5～15分）とされる。この条件で加熱することにより、(D)成分の架橋はそれ程進行させずに、(B)成分を拡散させることができる。

【0087】

ついで、前記第1の基材の接着層と、第2の基材とを対峙させ、熱圧着してレジストパターンを溶融し、流動性を与え、接着。前記接着層中の(D)成分をポストベークにより熱硬化させることにより、当該第1の基材と第2の基材とを接着する工程及びアンダーフィル工程を行い、電子部品を製造することができる。

このポストベークの加熱条件は、例えば150～220℃（好ましくは170～200℃）、1時間～4時間（好ましくは1.5～2.5時間）とされる。この条件で加熱することにより、加熱当初は接着層が軟化、好ましくは液状化して空隙を埋めつつ、さらに随時(D)成分により熱硬化し、基材どうしの密着性が向上する。

加熱当初に接着層が軟化するのは、まず(C)成分による架橋構造が高温により切断されるためであると推測される。

これに続いて接着強度が増すのは(A)成分と(D)成分が熱架橋するためである。

そのため、この接着工程では、まず、第1の基材に形成された接着層が第2の基材（被着体）に熱圧着される際、接着層が十分に流動化し被着体の凹凸面に追従し接着が進行する。そのため、微細な凹凸面や空隙に対してもボイド等の発生の無い接着を行うことが出来る。

また、その後の(D)成分の架橋により接着層を高分子化させることで接着力（凝集強度）が発現し十分な接着強度が得られる。

【0088】

接着層として用いる代表例は、例えば回路素子等を形成するときにふたつの基材を接着し、ふたつの基材上に形成された電極間を物理的、電気的に接続する用途等である。

ついで、機能素子の製造方法のうち、回路素子の製造方法の例について説明する。

【0089】

回路素子の製造方法

図1～図5は当該製造方法例の工程の説明図である。

符号1は第1基板であって、図1に示す様に、当該第1基板1の上には、バンプ等の突起である第1基板電極2が略等間隔で複数平行に設けられている。この例において、第1基板電極2は幅40μmのバンプ状であり、隣接する第1基板電極2どうしの間隔は40μmである。また、第1基板電極2の高さ（第1基板1の厚さ方向のサイズ）は20μmである。

この第1基板1について、まず、図2に示す様に、第1基板1の上に、本発明の組成物を第1基板電極2を覆う様に塗布し、プリベークを行って塗布層3を形成する。

ついで、図3に示す様にマスク4を介して第1基板電極2の部分について選択的露光を行うと、図4に示す様に、隣接する第1基板電極2間に接着層3'（レジストパターン）'を選択的に形成することができる。

なお、通常、接着層3'の高さ（第1基板1の厚さ方向のサイズ）は第1基板電極2の高さよりも高く形成される。この例において、接着層3'の高さは35μmである。

【0090】

さらに、図 5 に示す様に、第 2 基板 5 を用意する。第 2 基板 5 の上には、第 1 基板 1 の第 1 基板電極 2 に対応する位置に第 2 基板電極 6 が形成されている。

そして、第 1 基板 1 と、この第 2 基板 5 とを対峙させ、第 1 基板 1 の第 1 基板電極 2 と第 2 基板 5 の第 2 基板電極 6 とを電氣的に接続させる。このとき、第 2 基板 5 が下方、第 1 基板 1 が上方に位置する様に配置する。

ついで、ポストバークを行うと、接着層 3' により第 1 基板 1 と第 2 基板 5 とが接着される。

すなわち、このポストバークにより接着層 3' が軟化し、第 2 基板 5 の上の第 2 基板電極 6 が形成されていない空間に隙間無く流れ込み、この空間を形成する第 2 基板 5 の上面や第 2 基板電極 6 の側壁に密着するとともに、接着層 3' 中の (D) 成分により 3 次元架橋構造が形成されることにより硬化し、第 1 基板 1 と第 2 基板 5 とが接着せしめられると推測される。

【0091】

回路素子の製造において、例えば、第 1 基板（第 1 の基材）1 としては、通常回路チップと呼ばれる集積回路チップ等が用いられる。第 2 基板（第 2 の基材）5 としては、回路基板が用いられる。その場合、例えば第 1 基板電極 2 はバンプと呼ばれ、第 2 基板電極 6 はポストと呼ばれる。

【0092】

第 1 基板 1 としては、例えば半導体基板、プリント基板、ガラス基板、セラミック基板などの絶縁基板等が用いられる。

第 1 基板電極 2 は、例えば ITO（インジウム、酸化スズ）、Ti、Ta、Mo、Ni、Al、Cu、Au、Sn、Pb などの導電体またはこれらの合金等からなるものである。

第 2 基板 5 としては、例えば半導体基板、プリント基板、ガラス基板、セラミック基板などの絶縁基板等が用いられる。

第 2 基板電極 6 は、Ti、Ta、Mo、Ni、Al などの導電体またはこれらの合金等からなるものである。

【0093】

本発明の化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いた永久膜は、対象物に対する接着時の密着性が良好である。

そのため、電子部品等機能素子の接続信頼性を向上させることができる。また、露光工程において、レジスト被膜の安定性が高いという利点を有する。これはプリバーク時に (C) 成分による架橋が生じるため、例えば液状のエポキシ樹脂等の (D) 成分を用いていても、膜の強度が確保されるためであると推測される。

また、この様に密着性に優れるため、封止材としての特性にも優れる。封止材とは機能素子（または機能素子間）を電氣的、物理的に保護するものである。また、封止性とは封止材としての性能を意味する。

そして接着性と封止性の一方あるいは好適には両方の特性が良好な永久膜が得られる。

また、本発明の組成物を用いて形成した永久膜は、電気特性（絶縁性）、力学特性（高または低弾性率、高または低ガラス転移温度）、熱特性（低熱膨張性、高熱分解温度）、耐久性（耐水性、耐薬品性、低吸湿性、耐冷熱サイクル性）さらに好適には耐熱性の高いものとすることができる。また、熱膨張係数が低く温度変化に対する耐性の高いものとすることができる。また、吸水率も低く、リーク電流を抑制でき、さらにハンダ等の熱により水が気化し接着面やレジストに割れや剥がれが生じることを抑制できる。

すなわち、本発明においては、永久膜として使用される感光性熱硬化性樹脂組成物において、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、密着性良好な、接着性及び／または封止性を有する樹脂層を形成できる技術を提供できる。

【実施例】

【0094】

以下、実施例を示して本発明について更に詳細に説明する。なお、特に断りがない限り

、%は質量%である。

【0095】

(樹脂成分の製造)

以下の様にして各種樹脂成分を用意または製造した。

【0096】

(A-1) 樹脂

ポリヒドロキシスチレン樹脂 (質量平均分子量 2500) (日本曹達社製 製品名 VP 2500)

【0097】

(A-2) 樹脂 (第1の実施形態に係るプレクロスリンク型)

スチレン含有ポリヒドロキシスチレン樹脂 100 g をメタノール 400 g、純水 40 g に溶解し、イオン交換樹脂にて精製した後、濃縮を行い、濃度約 30% になるようにγ-ブチロラクトンで調整した後、再度、残留メタノールと水分を除去するために濃縮を行った。

この樹脂溶液 333 g に酢酸 0.1 g を添加し、内温 100~110℃ 下で攪拌し、CHDVE を 9.5 g 滴下した。20 h 反応後、ピリジン 4 g を滴下し、1 時間室温にて攪拌した後、2-ヘプタノン 300 g を投入し溶解させた。

次いで溶液をメタノール/水の溶液で数回洗浄した。2-ヘプタノン層を分離し、そして濃縮して残留するメタノール/水を除去した。

得られたポリマーの分子量は 85,000 であった。また、酸濃度は 0.5 ppm であった。

【0098】

(A-3) 樹脂 (ノボラック樹脂)

m-クレゾール/3, 4-キシレノール=90:10 (モル比) の混合物 1 モルに対し、サリチルアルデヒド 0.2 モル、ホルムアルデヒド 0.6 モルを用いて常法によりノボラック樹脂を合成した。

得られたポリマーの分子量は 2,500 であった。また、 $M_w/M_n=4.2$ 、アルカリ溶解性は 300 nm/秒 であった。

【0099】

(実施例 1: 第2の実施態様に対応する実施例)

(実施例 2: 第2の実施態様に対応する実施例)

(実施例 3: 第1の実施形態に対応する実施例)

(実施例 4: 難溶性ビフェニル型エポキシ樹脂使用)

(実施例 5: ノボラック樹脂使用)

(実施例 6: 硬化促進剤添加なし)

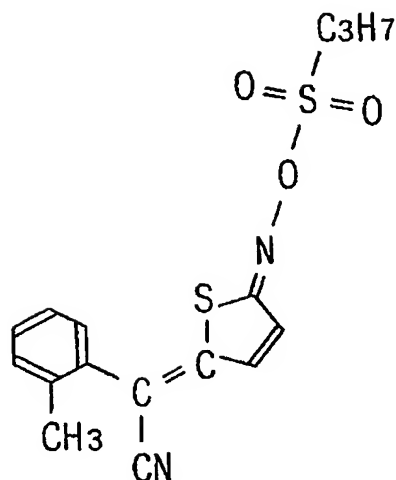
(実施例 7: フィラー使用)

(比較例 1: (D) 成分無添加)

(比較例 2: ネガ型感光性組成物) 各実施例、各比較例について、それぞれ表 1 に組成を混合して組成物を得た。なお、(B-1) 成分は下記化学式で表される化合物である。

【0100】

【化15】



【0101】

(評価)

上記実施例、比較例で得られた感光性樹脂組成物を用いて、それぞれ、下記手順及び条件で、レジストパターンを形成した。

1) 塗布: シリコン基板の上に、感光性樹脂組成物を、中央滴下スピン塗布法による塗布装置(東京応化工業社製、製品名TR-36000)を用いて膜厚40 μ mになる様に塗布した。

2) プリベーク: 110 $^{\circ}$ C、10分の条件でプリベークした。

3) 露光: g、h、i線(露光装置)を用い、400mJの条件で露光した。穴径40 μ mのホールパターンを形成した。

4) PEB: 110 $^{\circ}$ C、10分の条件でPEBを行った。

5) アルカリ現像: 23 $^{\circ}$ Cで、TMAH 2.38質量%溶液で現像を行い、30秒間純水でリンスした。 ϕ 40 μ mビア解像性は ϕ 40 μ mのホールパターンが形成されていれば○、形成されていなければ×とした。

6) ポストベーク: オープン内で、200 $^{\circ}$ C、120分の条件でポストベークを行った。なお、実施例6については200 $^{\circ}$ C、120分の条件でポストベークを行った。

【0102】

ついで、永久膜レジストとしての信頼性の評価項目について試験を行った。

・密着性

・パターンング後、加熱時の流動性試験

パターンング後のサンプルを1cm角に個片化し、レジスト面を下にした状態でガラス板上に載せ、1kgfの荷重をかけたまま、200 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で1分間保持した。

ホットプレート上から取り、冷却後、ガラス面側から観察を行い、ビア開口パターンが流動により完全に埋まっていれば○とし、埋まっていなければ×とした。

【0103】

・熱硬化後の密着性試験

流動性試験終了、サンプルをオープン内で200 $^{\circ}$ C、120分の条件でポストベークを行った。

冷却後、ガラス面側から観察を行い、ボイドの発生、クラックの発生が無ければ○とし、無ければ×とした。

また、実施例1~7の組成物を半導体回路素子と回路基板に対し適用した場合(フリップチップ接続)、素子上の金バンプと基板上的金パッドは良好に電氣的に接続され、素子と基板間の該硬化物はボイドやクラックなく良好に接着されているのが確認された。

【0104】

- ・ ガラス転移温度(℃)

前記1)～6)の操作の後、JIS K7140に規定の方法にて測定した。

なお、ポストバーク終了後にフィルム状でサンプリングする為、塗布基材はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)基板を用いた。

【0105】

- ・ 線膨張係数(ppm/k)

前記1)～6)の操作の後、JIS K7140に規定の方法にて測定した。

なお、ポストバーク終了後にフィルム状でサンプリングする為、塗布基材はPTFE基板を用いた。

【0106】

- ・ 吸水率(質量%)

前記1)～6)の操作の後、JIS K7140に規定の方法にて測定した。

なお、吸水率が高ければ電食によりリーク電流が生じる。また、ハンダ等の熱により水が気化し接着面やレジストに割れや剥がれが生じるおそれがある。

【0107】

結果を表1に示した。

【0108】

【表1】

	配合成分 注)(質量部)	実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
アルカリ可 溶性樹脂	(A-1)	100	100	—	100	—	100	100	100	—
	(A-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酸発生剤	(B-1)	1	1	1	1	1	1	1	1	—
架橋性ポリ ビニルエーテル 化合物	(C-1)	10	10	—	10	10	10	10	10	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂	(D-1)	100	—	100	—	100	100	100	—	—
	(D-2)	—	100	—	—	—	—	—	—	75
	(D-3)	—	—	—	75	—	—	—	—	—
その他成分	(F-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	(F-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	(F-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	2
	(F-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	(F-5)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	—
	(F-6)	—	—	—	—	—	—	40	—	—
溶剤	(E-1)	150	150	150	—	150	150	—	150	150
	(E-2)	—	—	—	150	—	—	150	150	150
露光量(mJ/cm ²)		400	400	400	400	400	400	400	400	400
Φ40μmビア解像性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
パターンニング後、加熱時の流動性		○	○	○	○	○	○	○	○	×
熱硬化後の密着性		○	○	○	○	○	○	○	×	×
ガラス転移温度(℃)		150	145	148	158	160	145	150	180	125
線膨張係数(ppm/K)		70	65	67	65	67	70	62	65	72
吸水率(質量%)		1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.3	6.5	1.8

注):

(A-1):ポリヒドロキシスチレン樹脂(質量平均分子量2,500)(日本曹達社製
製品名VP2500)

(A-2):CHDVE反応スチレン含有ポリヒドロキシスチレン樹脂(質量平均分子量85,000)

(A-3):ノボラック樹脂(質量平均分子量2,500)

(B-1):詳細な説明【化15】

(C-1):シクロヘキシルジビニルエーテル

(D-1):ビスフェノールF型エポキシ樹脂(質量平均分子量360)(ジャパンエポキシレジン
社製 製品名エピコート806)(D-2):ビスフェノールA型エポキシ樹脂(質量平均分子量370)(ジャパンエポキシレジン
社製 製品名エピコート828)(D-3):難溶性ビフェニル型エポキシ樹脂(質量平均分子量370)(ジャパンエポキシレジン
社製 製品名エピコートYX4000)

(E-1):メチルエチルケトン

(E-2):プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(F-1):クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂と2塩基酸の反応生成物(質量
平均分子量6000)(昭和高分子社製 製品名リボキシSP-4350)

(F-2):重合開始剤DETX(日本化薬)

(F-3):重合開始剤IR-907(日本化薬)

(F-4):アクリルモノマーDPHA(日本化薬)

(F-5):硬化促進剤トリ-N-テシルアミン

(F-6):合成球状シリカ(平均粒径:0.4~0.6μm)(アドマテックス社製)

【0109】

本発明に係る実施例においては、いずれにおいても良好な結果が得られた。

また、いずれの実施例においても液状の(D)成分を用いたところ、プリベーク後には
硬度の高い膜が得られ、安定した露光を行うことができた。

【図面の簡単な説明】

【0 1 1 0】

【図 1】回路素子の製造方法例の工程の説明図である。

【図 2】回路素子の製造方法例の工程の説明図である。

【図 3】回路素子の製造方法例の工程の説明図である。

【図 4】回路素子の製造方法例の工程の説明図である。

【図 5】回路素子の製造方法例の工程の説明図である。

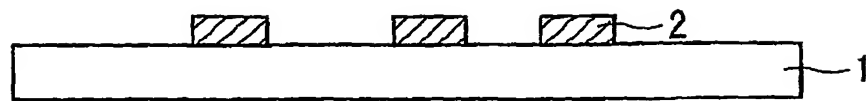
【符号の説明】

【0 1 1 1】

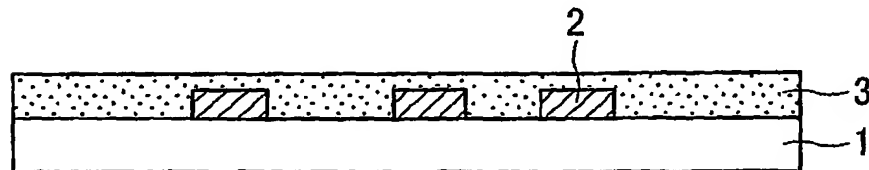
1・・・第 1 基板 1（第 1 の基材）、2・・・第 1 基板電極、3・・・塗布層、3'・・・
 接着層、4・・・マスク、5・・・第 2 基板 5（第 2 の基材）、6・・・第 2 基板電極
 。

【書類名】 図面

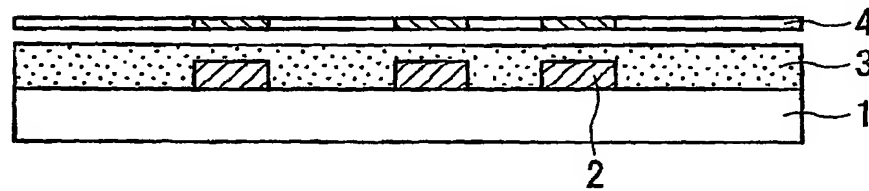
【図 1】



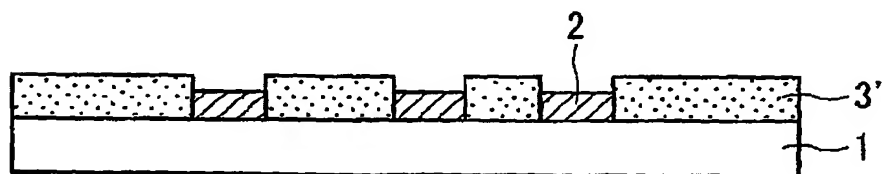
【図 2】



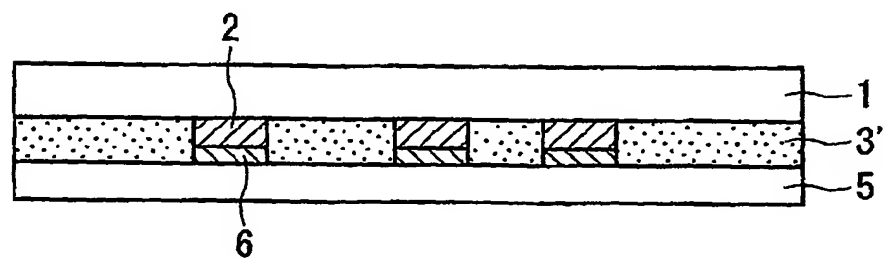
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 永久膜として使用される感光性熱硬化性樹脂組成物において、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、密着性良好な、接着性及び／または封止性を有する樹脂層を形成できる技術を提供する。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性樹脂と (C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物との反応生成物と、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (D) エポキシ樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-393812
受付番号	50301934927
書類名	特許願
担当官	鎌田 規規 8045
作成日	平成 15 年 12 月 2 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	申請人
【住所又は居所】	100106909
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	棚井 澄雄
----------	-------

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	柳井 則子
----------	-------

特願 2 0 0 3 - 3 9 3 8 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017533

International filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-393812
Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.